

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-231121**

(43)Date of publication of application : **29.08.1995**

---

(51)Int.Cl. H01L 35/00  
C04B 38/00  
G01K 7/02

---

(21)Application number : **06-044925** (71)Applicant : **TOKYO TEKKO CO LTD  
OKANO KAZUO**

(22)Date of filing : **18.02.1994** (72)Inventor : **OKANO KAZUO**

---

## **(54) THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF**

### **(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To increase thermoelectric force by increasing temperature difference between a high temperature side and a low temperature side forming many bubbles inside porous substrate made of silicon carbide.

**CONSTITUTION:** In a thermoelectric conversion element that is made of a porous substrate of silicon carbide impregnated with silicon, many bubbles are formed inside the substrate. An adequate volume rate of bubbles to the substrate is 5 to 30%. For example, silicon carbide powder 100gr. with an average particle size of 0.04µm is added with boron nitride 20gr. with an average particle size of 0.5µm as the material of low wettability with silicon and with carbon 2.0gr. with an average particle size of 0.1µm as sintering auxiliary. After mixing it uniformly, it is compacted to a bar shape with a diameter of 2.5mm and a length of 50mm and sintered in a vacuum sintering furnace at the temperature of 2000° C, and the sintered substrate is immersed in a molten silicon and impregnated with the silicon. Aluminum of 1.0% by weight is dissolved in the silicon beforehand.

---

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

R1

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-231121

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 35/00		Z		
C 04 B 38/00	3 0 3	Z		
G 01 K 7/02		Z		

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全4頁)

(21)出願番号	特願平6-44925	(71)出願人 390026723 東京鐵鋼株式会社 栃木県小山市横倉新田520番地
(22)出願日	平成6年(1994)2月18日	(71)出願人 394021317 岡野 一雄 東京都町田市南成瀬3-1-11
		(72)発明者 岡野 一雄 東京都町田市南成瀬3-9-6 ウエーブ 成瀬2 104号室
		(74)代理人 弁理士 渡辺 昇

(54)【発明の名称】 热電変換素子およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 大きな起電力が得られる熱電変換素子を提供する。

【構成】 炭化珪素からなる基体の内部に珪素を含浸させてなる熱電変換素子において、基体の内部に多数の気泡を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素からなる多孔質の基体に珪素を含浸させてなる熱電変換素子において、上記基体の内部に多数の気泡を形成したことを特徴とする熱電変換素子。

【請求項2】 上記基体に対する上記気泡の体積比が5～30%であることを特徴とする請求項1に記載の熱電変換素子。

【請求項3】 炭化珪素からなる粉体を焼結してなる多孔質の基体に溶融した珪素を含浸させて熱電変換素子を製造する熱電変換素子の製造方法において、炭化珪素からなる粉体を焼結するに際し、予め炭化珪素からなる粉体に溶融した珪素との濡れ性が炭化珪素より悪い物質からなる粉体を添加することを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

【請求項4】 上記濡れ性の悪い物質からなる粉体の炭化珪素に対する体積比が5～25%であることを特徴とする請求項3に記載の熱電変換素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、熱電池等に用いられる熱電変換素子およびその熱電変換素子を製造するのに好適な製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、熱電変換素子には、炭化珪素からなる多孔質の基体に珪素を含浸させてなるものがある。この熱電変換素子は、珪素単体からなる熱電変換素子に比して加熱側を高温にすることができ、したがって大きな起電力が得られるという利点がある（特開平5-183196号公報参照）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のような熱電変換素子においては、炭化珪素からなる基体の熱伝導率が比較的高いため、高温側に加えた熱が低温側に伝導し、低温側を加熱してしまう。この結果、高温側と低温側との間の温度差が小さくなり、熱起電力が低下してしまうという問題があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の問題を解決するために、請求項1に係る熱電変換素子は、炭化珪素からなる多孔質の基体に珪素を含浸させてなる熱電変換素子において、上記基体の内部に多数の気泡を形成したことを特徴としている。この場合、気泡については、基体に対する気泡全体の体積比が5～30%になるように形成するのが望ましい。また、そのような熱電変換素子を製造するために、請求項3に係る製造方法は、炭化珪素からなる粉体を焼結してなる多孔質の基体に溶融した珪素を含浸させて熱電変換素子を製造する熱電変換素子の製造方法において、炭化珪素からなる粉体を焼結するに際し、予め炭化珪素を主成分とする粉体に溶融した珪素と

の濡れ性が炭化珪素より悪い物質からなる粉体を添加することを特徴としている。また、濡れ性が悪い物質からなる粉体については、炭化珪素の粉体に対する体積比が5～25%になるように添加するのが望ましい。なお、この発明で「炭化珪素からなる」とは、炭化珪素が100%であることを意味するのみならず、炭化珪素に若干の添加物を添加したもの、例えば炭化珪素の粉末に焼結助剤としての炭素やホウ素を添加したものも含む。

## 【0005】

【作用】 請求項1に係る熱電変換素子においては、基体に形成された気泡が高温側の熱が低温側に伝わるのを妨げ、基体の伝熱度を下げる。したがって、高温側と低温側との間の温度差を大きくすることができる。この場合、基体に対する気泡の体積比が5%より小さくすると、気泡による熱伝導率の低下という効果が薄れてしまう。一方、30%より大きくすると、基体の電気抵抗が過度に大きくなってしまう。請求項3に係る製造方法において、炭化珪素の粉体に、珪素に対する濡れ性が悪い物質からなる粉体を添加して焼結すると、基体の空孔を区画する内面のうちの多くは炭化珪素によって形成されるが、一部は珪素に対する濡れ性が悪い物質によって形成される。このような基体に溶融状態の珪素を含浸させると、炭化珪素によって形成された内面は、炭化珪素と溶融珪素との濡れ性が良好であるので、そこには珪素が接触して広がる。したがって、当該部分の空孔には珪素が隙間なく充填される。一方、空孔を区画する内面のうち、溶融珪素との濡れ性が悪い物質によって形成された内面には、珪素が接触しても広がらない。このため、当該部分の空孔には珪素が十分に充填されず、その一部が気泡となって残る。この場合、濡れ性の悪い物質からなる粉体の炭化珪素の粉体に体する体積比を5～25%にすると、基体に対する気泡の体積比が5%～30%になる。

## 【0006】

【実施例】 以下、この発明に係る製造方法の実施例について説明する。なお、この発明に係る熱電変換素子は、製造方法を説明しながら明らかにする。

【0007】 この発明に係る熱電変換素子を製造する場合には、まず炭化珪素の粉体と、溶融珪素に対する濡れ性が炭化珪素より悪い物質からなる粉体を準備する。炭化珪素の粉体については、従来の製造方法において用いられるものと同様に平均粒径が0.03～0.5μmのものを用いる。この場合、炭化珪素については、それ単独であってもよく、あるいは焼結助剤としての炭素やホウ素、あるいはその他の粉体を若干添加してもよい。

【0008】 溶融珪素に対する濡れ性が炭化珪素より悪い物質としては、例えば窒化ホウ素（BN）、窒化アルミニウム（AlN）、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）等がある。これを炭化珪素の粉体とほぼ同一の平均粒径の粉体とする。

【0009】次に、炭化珪素の粉体に濡れ性が悪い物質からなる粉体を添加する。この場合、濡れ性が悪い物質からなる粉体については、炭化珪素に対する体積比で5～25%にするのが望ましい。これは、製造された基体に対する全気泡の割合（体積比）を5～30%にするためである。

【0010】次に、濡れ性が悪い物質からなる粉体を炭化珪素の粉体中にほぼ均一に分散させ、これを所望の形状に加圧成形する。そして、成形体を真空焼結炉で焼結して基体を製造する。このようにして製造された基体は、多孔質構造になる。この場合、基体内の空孔を区画する内面のうちの多くの部分は、炭化珪素によって形成されるが、その一部は濡れ性の悪い物質によって形成される。なお、焼結条件は、従来の製造方法と同様でよい。例えば、成形体を2000°C程度に加熱して30分間維持する。

【0011】その後、焼結された基体に溶融した珪素を含浸させて熱電変換素子を製造する。このようにして製造された熱電変換素子は、内部に多数の気泡を有している。すなわち、溶融した珪素は、基体の空孔内に入り込み、空孔内に充填される。このとき、空孔を区画する内面のうちの炭化珪素によって形成された部分については、炭化珪素と溶融珪素との濡れ性がよいので、溶融珪素は空孔の内面に接触して広がり、当該部分の空孔を埋める。一方、空孔を区画する内面のうち、溶融珪素との濡れ性が悪い物質によって形成された内面には、珪素が接触しても広がらない。このため、当該部分の空孔には珪素が十分に充填されず、その一部が気泡となって残る。

【0012】なお、基体に珪素を含浸させるに際しては、製造された熱電変換素子をP型またはN型半導体とするために、珪素に3価または5価の元素を予め添加しておく。

【0013】上記のようにして製造された熱電変換素子においては、多数の気泡が基体の熱伝導率を低下させる。したがって、高温側と低温側との間の温度差を大きくすることができ、これによって熱電変換素子の起電力を高い状態に維持することができる。

【0014】ここで、気泡については、基体に対する全気泡の体積比が5～30%になるように形成するのが望ましい。これは、気泡の体積比を5%より小さくすると図1に示すように、基体の熱伝導率をあまり低くすることができなくなるからである。一方、体積比を30%より大きくすると、基体中の気泡が過度に多くなり、図2に示すように、基体の電気抵抗が大きくなり過ぎるからである。なお、図1は、気泡のない緻密構造の基体の熱伝導率( $K_0$ )と、各気泡分率を有する基体の熱伝導率 $K$ との比( $K/K_0$ )を示す図であり、図2は、気泡の体積分率が40%である基体の電気抵抗 $\rho_{40}$ と、各気泡分率を有する基体の電気抵抗 $\rho$ との比( $\rho/\rho_{40}$ )を示す図である。

す図である。

【0015】

【実験例】平均粒径0.04μmの炭化珪素粉末100gに、珪素との濡れ性が悪い物質として平均粒径0.5μmの窒化ホウ素20g添加し、さらに、焼結助剤として平均粒径0.1μmの炭素2.0gを添加した。これを均一に混合した後、直径が2.5mmで、長さが50mmの棒状に加圧成形した。この成形体を真空焼結炉中において2000°Cに加熱し、30分間焼結した。このようにして製造した焼結体（基体）を溶融した珪素中に浸漬して珪素を含浸させた。なお、珪素中には、重量比で1.0%のアルミニウムを予め固溶させておいた。

【0016】このようにして製造された熱電変換素子の微構造を電子顕微鏡で観察した結果を図1に示す。図3に示す写真において、白い部分が炭化珪素であり、黒い部分が珪素であり、薄黒い部分が気泡である。この写真から明らかのように、熱電変換素子の内部には多数の気泡が存在している。

【0017】次に、上記のようにして製造された熱電変換素子を室内において一端を1200Kに加熱し、全体の温度が静定するまで放置した後、熱電変換素子の他端の温度を測定したところ790Kであり、一端と他端との間の温度差は410Kであった。また、熱起電力を測定したところ0.36Vであった。

【0018】

【比較例】上記実験例と窒化ホウ素を添加していない点だけが異なる熱電変換素子を製造した。その微構造を電子顕微鏡で観察した結果を図4に示す。図2と同様に、白い部分が炭化珪素からなる部分であり、黒い部分が珪素からなる部分である。ところが、気泡を示す薄黒い部分がなく、気泡が形成されていないことが分かる。

【0019】比較例たる熱電変換素子の一端を1200Kに維持したところ、他端の温度は860Kであり、温度差は360Kであった。この発明に係る熱電変換素子に比して温度差が50Kだけ小さかった。また、得られる起電力は0.31Vであり、この発明に係る熱電変換素子よりも0.5Vも低かった。換言すれば、この発明の熱電変換素子は、従来の熱電変換素子に比して、温度差を1.2倍にすることことができ、熱起電力を1.16倍にすることことができた。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の熱電変換素子によれば、基体の内部に形成した気泡によって基体の熱伝導率を低くすることができ、これによって高温側と低温側との間の温度差を大きくすることができる。したがって、熱起電力を増大させることができるという効果が得られる。また、この発明の製造方法によれば、内部に気泡を有する熱電変換素子を容易に製造することができるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】気泡のない緻密構造の基体の熱伝導率( $K_0$ )と、各気泡分率を有する基体の熱伝導率Kとの比( $K/K_0$ )を示す図である。

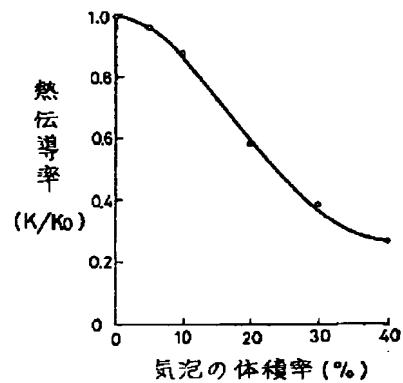
【図2】気泡の体積分率が40%である基体の電気抵抗 $\rho_{40}$ と、各気泡分率を有する基体の電気抵抗 $\rho$ との比\*

\* $(\rho/\rho_{40})$ を示す図である。

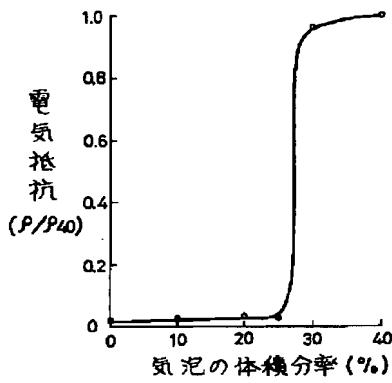
【図3】この発明の製造方法によって製造された熱電変換素子の微構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】従来の製造方法によって製造された熱電変換素子の微構造を示す電子顕微鏡写真である。

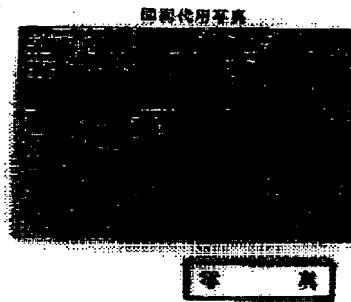
【図1】



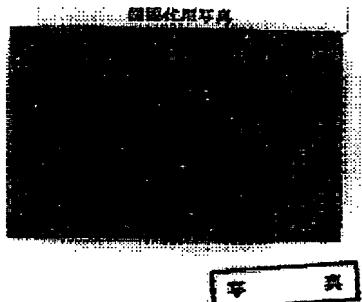
【図2】



【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY